

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-331408

(43)Date of publication of application : 19.11.2002

---

(51)Int.Cl. B23B 27/14  
C23C 14/06

---

---

(21)Application number : 2001-140903 (71)Applicant : HITACHI TOOL ENGINEERING LTD

(22)Date of filing : 11.05.2001 (72)Inventor : ISHIKAWA TAKASHI  
SHIMA NOBUHIKO

---

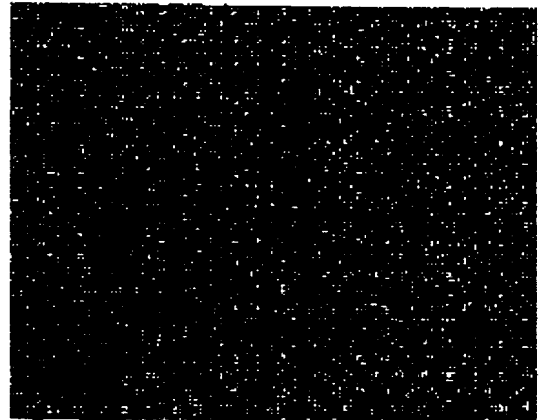
---

(54) ABRASION RESISTANT COATING FILM-COVERED TOOL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hard coating film-covered tool remarkably superior in oxidation resistance, abrasion resistance, a lubricity, and adhesion for coping with drying and speedup of cutting work of highly hard steel, and provide a composite hard coating film-covered tool further superior in adhesion by a combination with a conventional coating film.

SOLUTION: This abrasion resistant coating film-covered tool is formed by covering a base body surface with a hard coating film. The coating film is formed of a hard layer composed of the chemical composition indicated by  $(Ti_aSi_{1-a})(N_xB_{1-x})$ , here,  $0.5 \leq a < 1$ , and  $0.5 \leq x \leq 1$ . The hard layer is composed of a phase relatively rich in Si, and a phase relatively less in Si. An amorphous microcrystal  $(Ti_aSi_{1-a})(N_xB_{1-x})$  exists in the hard layer. The hard layer is constituted by being alternately and respectively covered with one or more layers of a layer composed of the chemical composition indicated by general  $(CrAl)N$ .



---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3454428

[Date of registration] 25.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

**BEST AVAILABLE COPY**

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-331408

(P2002-331408A)

(43)公開日 平成14年11月19日 (2002. 11. 19)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

B 2 3 B 27/14

B 2 3 B 27/14

A 3 C 0 4 6

C 2 3 C 14/06

C 2 3 C 14/06

L 4 K 0 2 9

審査請求 有 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2001-140903(P2001-140903)

(22)出願日 平成13年 5 月11日 (2001. 5. 11)

(71)出願人 000233066

日立ツール株式会社

東京都江東区東陽 4 丁目 1 番13号

(72)発明者 石川 剛史

千葉県成田市新泉13番地の2 日立ツール

株式会社成田工場内

(72)発明者 島 順彦

千葉県成田市新泉13番地の2 日立ツール

株式会社成田工場内

Fターム(参考) 3C046 FF10 FF13 FF16 FF27

4K029 BA41 BA52 BB02 BB07 BB10

BC00 BC01 BC02 BD05 CA04

(54)【発明の名称】 耐摩耗皮膜被覆工具

(57)【要約】 (修正有)

【課題】高硬度鋼切削加工の乾式化、高速化に対応するため、耐酸化性及び耐摩耗性、潤滑性、密着性に同時に格段に優れた硬質皮膜被覆工具を提供するとともに、従来皮膜との組み合わせによりさらに密着性に優れた複合硬質皮膜被覆工具を提供する。

【解決手段】基体表面に硬質皮膜を被覆してなる耐摩耗皮膜被覆工具において、該皮膜は  $(Ti_a Si_{1-a})(N_x B_{1-x})$ 、但し、 $0.5 \leq a < 1$ 、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、で示される化学組成からなる硬質層から形成され、該硬質層は相対的に Si が富む相と、相対的に Si が少ない相からなる。該硬質層内にはアモルファス微細結晶  $(Ti_a Si_{1-a})(N_x B_{1-x})$  が介在する。また一般的  $(CrAl)N$  で示される化学組成からなる層を交互に夫々1層以上被覆して構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】基体上に硬質皮膜、 $(Ti_aSi_{1-a})(N_xB_{1-x})$ 、但し、 $0.5 \leq a < 1$ 、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、で示される化学組成からなる硬質層を少なくとも 1 層被覆された耐摩耗皮膜被覆工具において、該硬質層が相対的に Si に富む  $TiSi(N_xB_{1-x})$  相と相対的に Si の少ない  $TiSi(N_xB_{1-x})$  相とから構成されることを特徴とする耐摩耗皮膜被覆工具。

【請求項 2】請求項 1 記載の耐摩耗皮膜被覆工具において、該相対的に Si に富む  $TiSi(N_xB_{1-x})$  相がアモルファス相であることを特徴とする耐摩耗皮膜被覆工具。

【請求項 3】請求項 1 乃至 2 記載の耐摩耗皮膜被覆工具において、該相対的に Si に富む  $TiSi(N_xB_{1-x})$  相の結晶粒径が 500 nm 以下であることを特徴とする耐摩耗皮膜被覆工具。

【請求項 4】請求項 1 乃至 3 記載の耐摩耗皮膜被覆工具において、該硬質層と Cr と Al を主成分とする窒化物、炭窒化物、窒酸化物、窒硼化物層が 2 層以上積層されたことを特徴とする耐摩耗皮膜被覆工具。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、高硬度鋼の高速切削加工に使用される硬質皮膜被覆工具に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】金属加工の高能率化を目的とした調質鋼の直切削においては、特開昭 62-56565 号公報、特開平 2-194159 号公報に代表される  $TiAlN$  皮膜が開発され切削工具に適用されている。 $TiAlN$  皮膜は、 $TiN$ 、 $TiCN$  に比べ耐酸化性が優れるため、刃先が高温に達する調質鋼の切削においては、切削工具の性能を著しく向上させるものである。

【0003】しかしながら、近年では更なる加工の高能率、高精度化の要求を満たす為、切削速度の高速化に加え、環境問題及び加工コスト低減の観点から乾式での切削加工が重要視されている。このような切削環境下においては、切削工具表面に被覆される耐摩耗皮膜と切削される材料（以下、被削材と称す）との溶着現象が切削性能に大きな影響を及ぼすとともに、切削温度がより高温になり  $TiAlN$  系皮膜でも耐酸化が十分ではない状況にある。すなわち、従来までの前記  $TiN$ 、 $TiCN$  および  $TiAlN$  皮膜はこのような苛酷な切削環境下においては、被削材との溶着現象等に起因した摩擦抵抗の増加及び酸化の進行により、十分な切削性能を得られなく、また酸化による摩耗進行を十分に抑制できていなかったのが現状である。

【0004】このような問題を解決する為に、耐溶着性を改善する観点より特表平 11-502775 号公報に示される二硫化モリブデンや、特開平 7-164211

号公報に示される炭化タングステンおよびダイヤモンドライクカーボンからなる潤滑性皮膜を硬質皮膜最表面に積層した切削工具が開発されているが、いずれも硬質皮膜との密着性が悪く、皮膜そのものが非常に脆い上耐酸化性に乏しく、切削時に剥離または破壊、酸化摩滅などにより上記切削環境下においては十分対応できてはいない。

【0005】また、耐酸化性を改善する観点から特開平 7-237010 号公報や特開平 10-130620 号公報に代表されるように  $TiAlN$  に第 3 成分を添加する事例があるものの、第 3 成分の添加によるだけでは十分に満足される耐酸化性の向上は実現されていないのが実状である。また特開平 8-118106 号公報には  $TiSiN$  の事例も提案されているが、単なる  $TiSiN$  では耐酸化性を改善するには至っていない。

【0006】また特開平 11-138038 号公報にみられるように硬質皮膜内部に  $Si_3N_4$  粒等を介在させる事例もみられるが  $Si_3N_4$  粒界を介して酸化が進行するため十分な耐酸化性を付与するに至っていない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこうした事情に鑑み、切削加工の乾式化、高速化に対応可能な、即ち、耐酸化性に優れるとともに被削材との溶着性が少ない硬質層を提案し、耐酸化及び耐溶着性を同時に実現し、高硬度鋼を乾式で高速切削出来る耐摩耗皮膜被覆工具を提供することを課題とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、硬質皮膜の耐摩耗性と様々な被削材と摩擦抵抗の低減に及ぼす影響および皮膜の層構造について詳細な検討を行った結果、耐溶着性を付与する  $(Ti_aSi_{1-a})(N_xB_{1-x})$ 、但し、 $0.5 \leq a < 1$ 、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、で示される化学組成からなる硬質層を被覆することにより耐溶着性を改善し、さらにその結晶形態を制御することにより、耐酸化性及び耐摩耗性を同時に付与された硬質皮膜被覆工具とする事により、高硬度鋼の乾式高速切削加工において切削工具の性能が極めて良好となることを見出し本発明に到達した。また、該硬質層は  $CrAlN$  系硬質皮膜等との組み合わせにより、より密着性、耐酸化性の優れた被覆工具を実現するものである。また上記耐摩耗皮膜は、物理蒸着法により被覆されることが望ましい。

## 【0009】

【作用】はじめに、該硬質層に関して、その各構成の作用について詳しく述べる。 $(Ti_aSi_{1-a})(N_xB_{1-x})$ 、但し、 $0.5 \leq a < 1$ 、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、で示される化学組成からなる  $Ti$  と  $Si$  より構成される窒化物もしくは窒硼化物は、大気中、室温における鋼との摩擦係数が従来の  $TiAl$  窒化物皮膜の 0.8 に比べ、0.6 と低摩擦を示すが、特に高温下ではその

数値が0.3に激減する。これは高温下で皮膜内のSiが切粉との間の反応により皮膜表面に内部拡散し、皮膜表面で低融点のSi酸化物を形成することに起因することが確認された。

【0010】この低融点のSi酸化物により(Ti<sub>a</sub>Si<sub>1-a</sub>)(N<sub>x</sub>B<sub>1-x</sub>)皮膜は潤滑皮膜として機能し、溶着による切削抵抗の増大を抑制する作用を有するものであることが確認された。さらに硼素の添加により、硼素が皮膜内部でBN相を形成し、このBN相の有する潤滑性の作用により、より一層潤滑性が向上することが明らかとなった。

【0011】耐酸化性の向上に対し、本発明者らは鋭意検討した結果、(Ti<sub>a</sub>Si<sub>1-a</sub>)(N<sub>x</sub>B<sub>1-x</sub>)相の結晶形態が耐酸化性に大きく影響を及ぼし、結晶形態を制御することにより、一般的に耐酸化性が優れると言われる(TiAl)N系皮膜より優れる耐酸化性を持たせることができるという驚くべき知見を得るに至った。(Ti<sub>a</sub>Si<sub>1-a</sub>)(N<sub>x</sub>B<sub>1-x</sub>)相は被覆時のイオンエネルギーにより結晶形態が異なり、イオンエネルギーが低い場合は全体的に柱状結晶を呈し、その中にSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粒子が介在した形態となる。イオンエネルギーが高い場合は、全体的にアモルファス状に近い状態となり、TiNBの中にSiとNの結合が確認される状態となる。イオンエネルギーが中程度であり、かつ被覆温度が550℃以上の場合には完全アモルファスのTiSiBN相が微細結晶で存在し、このTiSiBN相のSi含有量は、マトリックスとなるTiSiBN相より富む形態となることが確認された。温度が低いとイオンエネルギーが高い場合と同様の結晶形態を呈することが確認された。温度、イオンエネルギーと結晶形態との相関理由は今後の物理学的研究が必要である。

【0012】中でも完全アモルファスTiSiBN相が微細結晶で存在する場合結晶粒界が非常に整合した粒界となり、欠陥が少なく、酸素の粒界での拡散を著しく抑制し、非常に優れた耐酸化性を有することが確認された。同時に微細結晶で介在することにより、マトリックスを歪強化し、硬度が向上し結果耐摩耗性をも向上することになった。

【0013】被覆条件としては比較的イオンエネルギーが中程度となる、-100V~-150Vの印荷バイアス、反応圧力は1Pa~5Pa程度、被覆温度は550℃以上が好ましい範囲である。

【0014】本発明の硬質皮膜を構成する硬質層の金属元素の組成は、(Ti<sub>a</sub>Si<sub>1-a</sub>)において、aの値が0.5≤a<1.0という式を満足させることが必要である。aの値が0.5未満の場合、Si含有量が多くなりすぎて、皮膜そのものの靱性が劣化し、乾式高速切削において皮膜の内部破壊や破壊にともなう皮膜の剥離

が顕著となり、十分な性能を発揮できない。

【0015】また、上記硬質層に係る窒化物もしくは窒硼化物の場合、N<sub>x</sub>B<sub>1-x</sub>で0.5≤x≤1.0を満足することが必要であり、xの値が0.5未満の場合は、皮膜の硬度が著しく上昇し、残留圧縮応力が増大し、皮膜の密着性が劣化するため十分な切削性能を示さない。

【0016】アモルファスTiSiBN相の微細結晶粒径は500nmを越えると格子歪の効果が少なく、皮膜の硬度向上寄与が低下するため、500nm以下である方がより好ましい。該硬質層は、静的および動的条件下において優れた密着性、低摩擦、高耐酸化性を有すものの、HRCが60を越えるような高硬度鋼の乾式高速切削加工には、単一皮膜では密着性が十分でなく剥離が発生する場合がある。そこで、優れた耐密着性並びに耐摩耗性、耐酸化性を有した(CrAl)N硬質層等と積層することが、このような高硬度鋼切削ではより好ましい結果となる。(TiAl)N系硬質層との積層も性能を改善するものであるが、(CrAl)N硬質層との積層が耐酸化性の向上の観点からより好ましいものである。

【0017】ここで用いられる(CrAl)N層は場合によっては第3の金属成分を添加されたものでも同様の作用が期待されることは、言うまでもないことである。

【0018】本発明の硬質皮膜被覆工具は、その被覆方法については、特に限定されるものではないが、被覆母材への熱影響、工具の疲労強度、皮膜の密着性等を考慮した場合、比較的低温で被覆でき、被覆した皮膜に圧縮応力が残留するアーク放電方式イオンプレーティング、もしくはスパッタリング等の被覆基体側にバイアス電圧を印加する物理蒸着法であることが望ましい。

【0019】

【実施例】以下本発明を実施例に基づいて説明する。アークイオンプレーティング装置を用い、金属成分の蒸発源である各種合金製ターゲット、ならびに反応ガスであるN<sub>2</sub>ガスから目的の皮膜が得られるものを選択し、被覆基体温度600℃、反応ガス圧力3.0Paの条件下にて、被覆基体である外径10mmの超硬合金製2枚刃エンドミル、および超硬合金製インサートに-130Vの電位を印加し、全皮膜総厚みが3μmとなるように成膜した。また硼素、Siは蒸発源であるターゲットに必要量添加した。比較例19、20の(TiSi)N系皮膜は基体温度400℃、反応ガス圧力3.0Pa、バイアス-100Vで成膜したもので単純な固溶体(TiSi)N層である。試作した本発明例並びに比較例を表1に示す。尚多層の場合はTiSiN系層の総厚1.5μm、他層の総厚1.5μmとなるよう均等に被覆した。

【0020】

【表1】

5

6

試料 番号		A層	他層	粒径 (nm)	層数	エンドミル 寿命(m)	インサート 寿命(m)
本 発 明 例	1	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N	-	600	1	58	5.17
	2	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>	-	450	1	62	7.11
	3	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>	-	90	1	66	8.54
	4	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>	-	20	1	45	4.98
	5	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>	-	150	1	67	8.88
	6	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>	-	80	1	76	9.85
	7	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>	-	15	1	69	5.76
	8	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>	Cr <sub>10</sub> Al <sub>10</sub> N	450	2	67	8.34
	9	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>	Cr <sub>10</sub> Al <sub>10</sub> N	450	50	89	9.45
	10	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>	Cr <sub>10</sub> Al <sub>10</sub> N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>	450	200	92	10.43
比 較 例	11		Ti <sub>10</sub> Al <sub>10</sub> N		1	18	1.22
	12		Ti <sub>10</sub> Al <sub>10</sub> N		1	25	0.98
	13		Ti <sub>10</sub> Al <sub>10</sub> Mg <sub>10</sub> N		1	20	0.56
	14		Ti <sub>10</sub> Al <sub>10</sub> Zr <sub>10</sub> N		1	15	0.88
	15		Ti <sub>10</sub> Al <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> N		1	26	1.54
	16	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>		5	1	25	0.99
	17	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>		8	1	11	0.56
	18		TiCN		1	5	0.15
	19	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>		無し	1	24	1.65
	20	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>		無し	1	20	1.55

【0021】得られた硬質皮膜被覆エンドミルおよび硬質皮膜被覆インサートを用い切削試験を行った。工具寿命は刃先の欠けないしは摩耗等により工具が切削不能となった時の切削長とした。得られた結果を表1に併記する。

【0022】2枚刃超硬エンドミルの切削条件は、側面切削ダウncut、被削材S50C（硬さHB220）、切り込みAd10mm×Rd1mm、切削速度250m/min、送り0.06mm/tooth、エアブロー使用、とした。

【0023】インサート切削条件は、工具形状SEE42TN、巾100mm×長さ250mmの面取り加工、

被削材SKD61（硬さHRC45）、切り込み2.0mm、切削速度150m/min、送り0.15mm/rev、乾式切削とした。表1に試験結果を併記する。

【0024】同様に膜の耐酸化性と高温摩擦係数を測定した結果を表2に示す。耐酸化性はそれぞれ5μの皮膜を被覆し900℃大気中で1時間保持した時に形成される酸化層の厚さで評価した。摩擦係数は600℃においてSKD61のボールを用い、一般的なボールオンディスク法により測定した。

【0025】

【表2】

7

8

試料 番号		A層	他層	粒径 (nm)	層数	酸化層 ( $\mu\text{m}$ )	摩擦 係数
本 発 明 例	1	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N	-	600	1	1.58	0.35
	2	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>	-	450	1	1.13	0.30
	3	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>	-	90	1	0.57	0.29
	4	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>	-	20	1	0.24	0.29
	5	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>	-	150	1	0.85	0.30
	6	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>	-	80	1	0.83	0.25
	7	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>	-	15	1	0.87	0.27
	8	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>	Cr <sub>10</sub> Al <sub>10</sub> N	450	2	0.54	0.35
	9	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>	Cr <sub>10</sub> Al <sub>10</sub> N	450	50	0.43	0.33
	10	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>	Cr <sub>10</sub> Al <sub>10</sub> N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>	450	200	0.44	0.32
比 較 例	11		Ti <sub>10</sub> Al <sub>10</sub> N		1	5	0.83
	12		Ti <sub>10</sub> Al <sub>10</sub> N		1	4.78	0.73
	13		Ti <sub>10</sub> Al <sub>10</sub> Mg <sub>10</sub> N		1	4.50	0.81
	14		Ti <sub>10</sub> Al <sub>10</sub> Zr <sub>10</sub> N		1	4.33	0.88
	15		Ti <sub>10</sub> Al <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> N		1	3.95	0.55
	16	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>		5	1	0.25	0.38
	17	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>		8	1	1.68	0.31
	18		TiCN		1	5	0.25
	19	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>		無し	1	2.55	0.42
	20	(Ti <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> )N <sub>0.5</sub> B <sub>1.5</sub>		無し	1	2.37	0.39

【0026】比較例16、17はSiもしくは硼素の量が多すぎる場合の比較例であり、静的評価数値は満足するものの密着性が十分ではなく工具寿命が短い結果である。また19、20は同じ(TiSi)N系皮膜であるが、被覆条件によりアモルファスナノ結晶が介在しない単純な固溶体(TiSi)Nの事例である。比較例13、14、15は、TiAlN系皮膜に第3成分を添加した事例であり、耐酸化性は改善はされるものの、本発明例と比べれば改善効果が少ない。

【0027】これらに対し本発明例は、静的評価特性に優れると同時に、密着性にも優れ、溶着現象に起因した異常摩耗や皮膜の酸化摩耗、皮膜剥離が進行することもなく、総合して工具寿命が著しく向上する。従って、本発明は高硬度鋼の乾式高速切削加工に十分対応するものである。

#### 【0028】

【発明の効果】以上の如く、本発明の硬質皮膜被覆工具は、従来の被覆工具に比べ優れた高密着性、低摩擦、高耐酸化性を同時に有することから、乾式高速切削加工において格段に長い工具寿命が得られ、切削加工における生

産性の向上に極めて有効であるものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明例の(Ti<sub>a</sub>Si<sub>1-a</sub>)(N<sub>x</sub>B<sub>1-x</sub>)マトリックス内に介在する微細アモルファス結晶(Ti<sub>a</sub>Si<sub>1-a</sub>)(N<sub>x</sub>B<sub>1-x</sub>)のTEM像を示す。

【図2】図2は、図1中のスポット1に対応する(Ti<sub>a</sub>Si<sub>1-a</sub>)(N<sub>x</sub>B<sub>1-x</sub>)マトリックスの極微電子線回折像を示す。

【図3】図3は、図1中のスポット2に対応する(Ti<sub>a</sub>Si<sub>1-a</sub>)(N<sub>x</sub>B<sub>1-x</sub>)微細アモルファス結晶(Ti<sub>a</sub>Si<sub>1-a</sub>)(N<sub>x</sub>B<sub>1-x</sub>)の極微電子線回折像を示す。

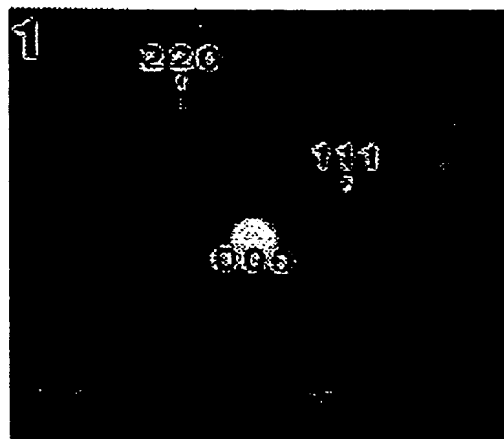
【図4】図4は、図1中のスポット1に対応する(Ti<sub>a</sub>Si<sub>1-a</sub>)(N<sub>x</sub>B<sub>1-x</sub>)マトリックスの組成分析結果を示す。

【図5】図5は、図1中のスポット2に対応する(Ti<sub>a</sub>Si<sub>1-a</sub>)(N<sub>x</sub>B<sub>1-x</sub>)微細アモルファス結晶(Ti<sub>a</sub>Si<sub>1-a</sub>)(N<sub>x</sub>B<sub>1-x</sub>)の組成分析結果を示す。

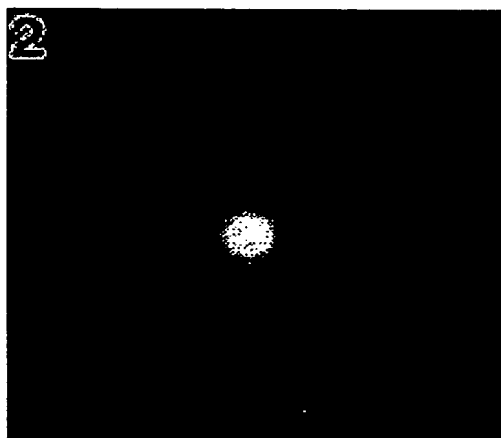
【図 1】



【図 2】

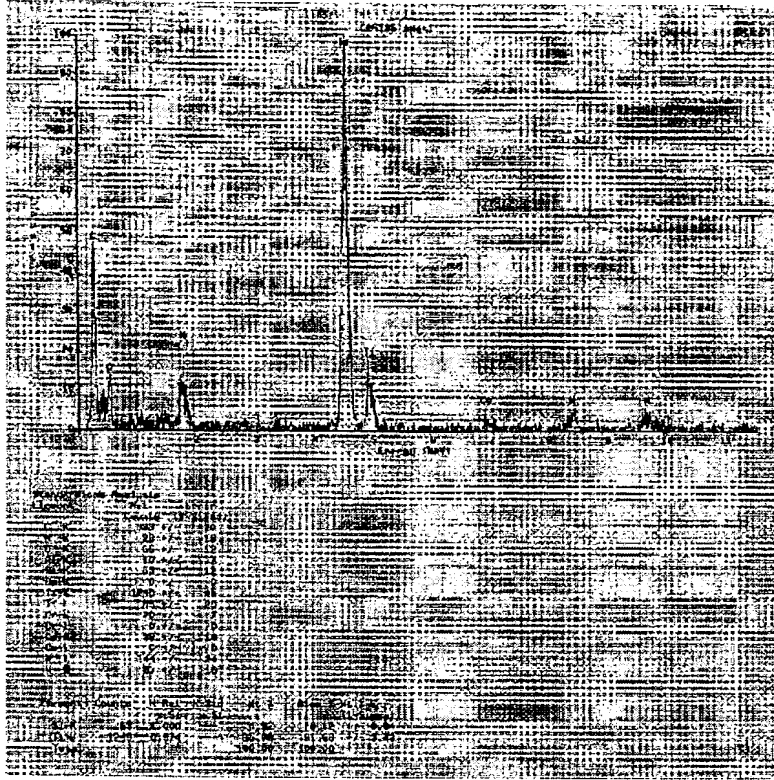


【図 3】



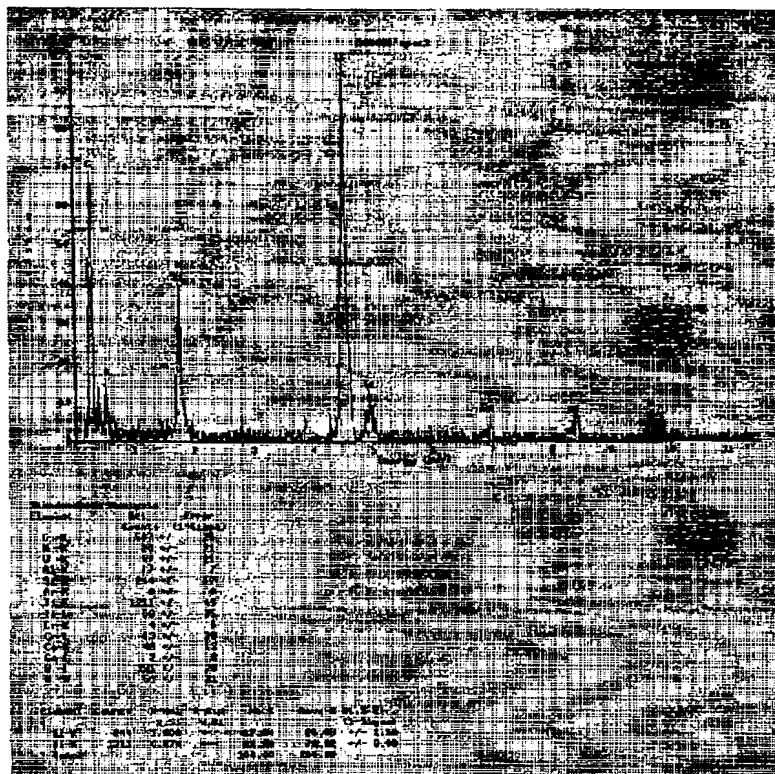
BEST AVAILABLE COPY

【図 4】





【図 5】



BEST AVAILABLE COPY